

REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

Publication number: JP2004018631

Publication date: 2004-01-22

Inventor: KAIMAI TAKASHI; TAKAHASHI HITOSHI

Applicant: JAPAN ENERGY CORP

Classification:

- international: *C10M101/02; C10M127/00; C10N20/00; C10N20/02; C10N40/30; C10M101/00; C10M127/00; (IPC1-7): C10M101/02; C10N20/00; C10N20/02; C10N40/30*

- european:

Application number: JP20020174113 20020614

Priority number(s): JP20020174113 20020614

Also published as:



CN1470626

Report a data error h

Abstract of JP2004018631

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refrigerator oil composition which hardly forms sludge at the delivery valve of a compressor even when being used for a long period of time and can suppress abras at a sliding part, enabling a refrigerator to stably operate for a long period of time.

SOLUTION: The refrigerator oil composition is characterized as follows: the fractions of ≤ 300 [deg.]C boiling point and ≥ 500 [deg.]C boiling point are 5-30 wt.% and 5-35 wt.%, respectively, according to a gas chromatographic distillation test; 20% distillation temperature is ≥ 250 [deg.]C according to the same test; %Cp by an n-d-M ring analysis is $\geq 35\%$; a nitrogen content is ≤ 10 ppm; a pour point is ≤ -20 [deg.]C and a kinetic viscosity at 40[deg.]C is 7-150 mm²/s.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/5

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18631

(P2004-18631A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 O M 101/02	C 1 O M 101/02	4 H 1 O 4
// C 1 O N 20:00	C 1 O N 20:00	A
C 1 O N 20:02	C 1 O N 20:02	
C 1 O N 40:30	C 1 O N 40:30	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-174113 (P2002-174113)	(71) 出願人	000231109 株式会社ジャパンエナジー
(22) 出願日	平成14年6月14日 (2002.6.14)		東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
		(74) 代理人	100090941 弁理士 藤野 清也
		(74) 代理人	100113837 弁理士 吉見 京子
		(74) 代理人	100076244 弁理士 藤野 清規
		(72) 発明者	開米 貴 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内
		(72) 発明者	高橋 仁 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内
		Fターム (参考)	4H104 DA03A PA20

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

05.6.14

SEARCH REPORT

(57) 【要約】

【課題】長期間使用してもコンプレッサー吐出弁にスラッジがほとんど生成せず、しかも摺動部の摩耗も抑制でき、長期に亘って安定的に冷凍機を運転できる冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】ガスクロマトグラフ法蒸留試験方法による沸点300℃以下の留分5～30重量%、及び同方法による沸点500℃以上の留分5～35重量%で、かつ同方法による20%留出温度が250℃以上、n-d-M環分析における%C_pが35%以上、窒素分が10ppm以下、流動点が-20℃以下及び40℃における動粘度が7～150mm²/sであることからなる冷凍機油組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガスクロ法蒸留試験方法による沸点 300℃以下の留分 5～30 重量%、及び同方法による沸点 500℃以上の留分 5～35 重量%で、かつ同方法による 20%留出温度が 250℃以上、 $n-d-M$ 環分析における $\%C_p$ が 35%以上、窒素分が 10ppm以下、流動点が -20℃以下及び 40℃における動粘度が $7 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項 2】

冷凍機が炭素数 3 又は 4 の炭化水素冷媒を用いるものである請求項 1 記載の冷凍機油組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、冷凍機油組成物にかかり、特に炭素数 3 又は 4 の炭化水素冷媒を用いる冷凍機の冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

冷凍機は、コンプレッサー、凝縮器、膨張機構（例えば、膨張弁）、蒸発器等からなり、揮発性の高い冷媒が蒸発する際に周囲から蒸発熱を奪う性質を利用して冷却を行い、冷蔵庫、冷凍庫、空調、ショウケース、清涼飲料やアイスクリームなどの自動販売機等に用いられている。なお、空調や自動販売機などでは凝縮の際に生じる熱を利用して暖房を行ったり、飲料や食品を加熱保持することにも利用されている。

20

【0003】

従来、前記冷媒としてはトリクロロフルオロメタン（R11）、ジクロロジフルオロメタン（R12）、クロロジフルオロメタン（R22）などの塩素を含有するフッ化炭化水素（CFC 又は HCFC）が用いられてきた。しかし、これらの CFC 及び HCFC はオゾン層を破壊する環境問題を引き起こすことから、国際的にその生産及び使用が規制され、現在では、塩素を含有しない、例えば、ジフルオロメタン（R32）、テトラフルオロエタン（R134 又は R134a）、ジフルオロエタン（R152 又は R152a）などの非塩素系フッ化炭化水素（HFC）に変換されてきている。しかし、これらの HFC は、オゾン層を破壊しないものの、地球温暖化能が高いために地球環境保護の長期的な観点から問題を抱えていると懸念されている。

30

【0004】

そこで、炭素数 1～5 程度の低分子量の炭化水素やアンモニア等はオゾン層を破壊することなく、地球温暖化能も前記の塩素系あるいは非塩素系フッ化炭化水素に比べて非常に低いことから、環境にやさしい冷媒として注目されてきている。これらの化合物は、冷媒として従来主流ではなかったものの古くから使用されていた実績もある。

【0005】

この炭化水素よりなる冷媒の潤滑剤としては、例えば、ナフテン系又はパラフィン系の鉱物油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油が提示されている（特開平 10-130685 号公報）。これらの潤滑剤の中でも、合成油は一般的に高価であるために、安価で入手しやすい鉱物油が実用的な観点から期待されている。そこで、本出願人は、低分子量の炭化水素冷媒との相溶性に優れ、かつ潤滑性、安定性にも優れた冷凍機油として、40℃における動粘度が $5 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、流動点が -25℃以下、粘度指数が 50 以上及び $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が 50 以上及び $\%C_A$ が 12 以下、窒素分が 20ppm以下、硫黄分が 0.02～0.3%及びヨウ素価が $10 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ 以下である鉱物油を主成分とする潤滑油を提案した（国際特許公開 2000/60031 号公報）。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

50

しかしながら、上記潤滑油であっても、長期に使用しているとコンプレッサー吐出弁にスラッジが生成し、また摺動部が摩耗して運転に支障を与えるという問題が判明した。本発明はかかる問題を解決したもので、本発明の目的は長期間使用してもコンプレッサー吐出弁にスラッジがほとんど生成せず、しかも摺動部の摩耗も抑制でき、長期に亘って効率を低下させることなく安定的に冷凍機を運転できる冷凍機油組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ガスクロ法蒸留試験方法による沸点300℃以下の留分5～30重量%、同方法による沸点500℃以上の留分5～35重量%で、かつ同方法による20%留出温度が250℃以上、 $n-d-M$ 環分析における $\%C_p$ が35%以上、窒素分が10ppm以下、流動点が-20℃以下及び40℃における動粘度が7～150mm²/sである冷凍機油組成物であり、炭化水素を、好ましくは、炭素数3又は4の炭化水素を冷媒として用いる冷凍機の潤滑油組成物にかかわるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の冷凍機油組成物は、ガスクロ法蒸留試験方法による沸点300℃以下の留分を5～30重量%、及び同方法による沸点500℃以上の留分を5～35重量%含み、かつ20%留出温度が250℃以上である。すなわち、沸点300℃以下の低沸点側留分と沸点500℃以上の高沸点側留分とを比較的多く含有し、沸点400℃近辺の中間留分が従来に比べて少量となるようにしたものである。このように低沸点留分と高沸点留分とをバランス良く含有させることで、潤滑性に優れるとともに、スラッジの生成を抑制できる。なお、ガスクロ法蒸留試験方法とは、JIS K 2254の「ガスクロマトグラフ法蒸留試験方法」による方法である。

【0009】

また、本発明の冷凍機油組成物は、 $n-d-M$ 環分析による $\%C_p$ が35以上である。潤滑剤は、鎖状炭化水素が多く含まれるほど、換言すれば、 $\%C_p$ の値が大きい鉱物油を用いるほど潤滑性が高くなるので、潤滑性の乏しい低分子量の炭化水素冷媒によって希釈されても十分な潤滑性を保持することができ、軸受の摩耗や焼付きなどは起こりにくくなる。また、 $\%C_A$ の値は粘度指数に大きく影響し、これが大きくなると粘度指数が低くなるので、12以下とすることが好ましい。なお、この $\%C_p$ 及び $\%C_A$ は、ASTM D 3238に規定される $n-d-M$ 環分析方法によって求めるものである。

【0010】

冷凍機油組成物に含まれる窒素分は潤滑油の特性に影響を及ぼす。窒素分は、10ppmを越えるとスラッジを発生し易くなるとともに、色相安定性が悪くなるので、10ppm以下であることが好ましい。一方、硫黄分は、腐食性に影響を及ぼすが、少ないと潤滑性を低下させるので、少量存在する方が好ましく、0.01～0.3%、より好ましくは0.01～0.1%含有させると良い。

【0011】

本発明の冷凍機油組成物は-20℃以下の流動点を有するようにする。流動点が高いと、圧縮機から冷媒とともに吐出された潤滑剤が膨張機構又は蒸発器などで流動性が低下し、冷凍設備の低温部位に滞留して伝熱効率の低下を招いたり、圧縮機内の潤滑剤不足による軸受の摩耗、焼付きなどを引き起こす恐れがある。

【0012】

さらに、冷凍機油組成物は、40℃における動粘度が7～150mm²/sのものである。該動粘度が低いと圧縮機においてシール性及び潤滑性が低くなり、また高くなると流動点が高くなり過ぎ、エネルギー効率も低下する。より好ましくは7～100mm²/sである。なお、冷凍サイクルにおいて、冷凍機油は圧縮機吐出で高温になり、膨張機構の出口で低温に曝されるので、比較的広い温度範囲で使用される。したがって、粘度指数の高い方が好ましく、粘度指数50以上、特に80以上が好ましい。一般に長鎖の鎖状炭化水素が多く含まれる冷凍機油は粘度指数が高く、潤滑性能も高くなる。

【0013】

上記本発明の冷凍機油組成物は、複数の成分、例えば、ナフテン系鉱油、アルキルベンゼン油、エーテル油、エステル油、フッ素油などの合成油等周知の冷凍機用潤滑剤基油、あるいは沸点範囲を適宜調整した潤滑油留分を混合することにより得られる。特に、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、水素化脱ろう、溶剤脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理の1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせ得られた沸点の異なる複数の留分、例えば、沸点250～430℃の範囲の低沸点潤滑油留分と、沸点380～600℃の範囲の高沸点潤滑油留分とを、沸点300℃以下の留分と沸点500℃以上の留分が上記所定の割合となるように適宜混合することにより、比較的簡便に製造することができる。

10

【0014】

また、本発明の冷凍機油組成物には、2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール、4, 4-メチレン-bis-(2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール) p, p'-ジ-オクチル-ジフェニルアミンなどの酸化防止剤、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテルなどの安定剤、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの極圧剤、グリセリンモノオレート、グリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノラウリルエーテルなどの油性剤、ベンゾトリアゾールなどの金属不活性化剤、ポリジメチルシロキサン、ポリメタクリアクリレートなどの消泡剤又は制泡剤などが挙げられる。その他、周知の清浄分散剤、粘度指数向上剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤などの添加剤も必要に応じて配合することができる。これらの添加剤は、通常本発明の潤滑剤に10重量ppm～10重量%程度含有されるように配合される。

20

【0015】

本発明の冷凍機油組成物は、R32、R134、R134a、R152、はR152aなどのHFCや炭素数1～5程度の低分子量の炭化水素やアンモニア等の冷媒を用いた冷凍機に使用することができるが、特に、炭素数3又は4の炭化水素、例えばプロパン、n-ブタン、i-ブタン、シクロプロパン、シクロブタンなどを単独あるいは2種以上適宜組み合わせた冷媒を用いた冷凍機に好適である。

【0016】

【実施例】

次に、実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

30

【0017】

供試油の調製

原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を溶剤抽出及び溶剤脱ろうした後、水素化精製して得られた数種類の沸点が250～430℃の範囲を有する低沸点潤滑油留分と、沸点が380～600℃の範囲を有する高沸点潤滑油留分とを得た。また、これらの留分のうち一部について、窒素分を調製するために、白土吸着処理を行った。

【0018】

このようにして得られた低沸点潤滑油留分及び高沸点潤滑油留分、さらにはこれらの白土吸着処理油を用いて、表1に示す性状を有する供試油を調製した。

40

【0019】

【表1】

供試油	ガスクロ蒸留試験			n-d-M 環分析 (%Cp)	窒素分 (ppm)	流動点 (℃)	動粘度 40℃ (mm ² /s)
	300℃以下 (%)	500℃以上 (%)	20%留出温度 (℃)				
実施例 1	2.4	8	295	5.0	0	-30	11
実施例 2	1.5	2.0	356	5.8	0	-20	18
実施例 3	9	2.8	390	6.4	0	-25	26
実施例 4	5	3.5	460	6.6	0	-30	105
実施例 5	2.7	5	288	4.6	5	-30	8
実施例 6	2.4	8	295	5.0	8	-30	11
比較例 1	3.2	1	270	4.3	0	-30	7
比較例 2	1	4.0	482	6.7	0	-30	125
比較例 3	3.2	0	246	4.1	0	-30	7
比較例 4	2.4	8	295	5.0	16	-30	11
比較例 5	3.4	0	243	3.3	0	-30	6
比較例 6	9	2.8	392	6.6	11	-15	27

10

【0020】

供試油の評価

冷蔵庫用コンプレッサーに表1の供試油を220ml入れ、冷媒としてイソブタンを30g使用し、次の条件で耐久テストを行った。

20

<条件> 吐出圧力：10kg/cm²・G、吸入圧力：0kg/cm²・G、コンプレッサー表面温度（頂上）：100℃、運転時間：1000時間

耐久テスト後にコンプレッサーを分解し、吐出弁の汚れ及び摺動部の摩耗評価を行った。この評価は、A：汚れ又は摩耗なし、B：汚れ又は摩耗が若干あり、C：汚れ又は摩耗あり、D：汚れ又は摩耗が多い、の4段階で行った。この評価結果を表2に示した。

【0021】

【表2】

	吐出弁の汚れ	摩耗
実施例 1	A	A
実施例 2	A	A
実施例 3	A	A
実施例 4	A	A
実施例 5	A	A
実施例 6	A	A
比較例 1	C	B
比較例 2	C	A
比較例 3	C	C
比較例 4	D	B
比較例 5	D	C
比較例 6	D	B

30

40

【0022】

【発明の効果】

本発明の冷凍機油組成物は、300℃以下の低沸点留分と500℃以上の高沸点留分とを特定割合で含有し、かつ特定の留出温度、%C_P、窒素分、流動点、動粘度を有するものであるから、冷媒の存在下における安定性、潤滑性に優れるとともに、コンプレッサー吐

50

出弁でのスラッジ生成及び摺動部の摩耗を抑制でき、長期に亘って、安定的に冷凍機を運転できるという格別の効果を奏する。